

METHOD FOR REMOVING ACID GASES FROM A FLUID, AND WASHING LIQUID FOR USE IN ONE SUCH METHOD

Publication number: EP1303345

Publication date: 2003-04-23

Inventor: ASPRION NORBERT (DE); GROSSMANN CHRISTOPH (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:

- International: B01D3/00; B01D11/04; B01D53/14; B01D3/00; B01D11/04; B01D53/14; (IPC1-7): B01D53/14

- European: B01D53/14H; B01D53/14M

Application number: EP20010969500 20010724

Priority number(s): DE20001036173 20000725; WO2001EP08554 20010724

Also published as:

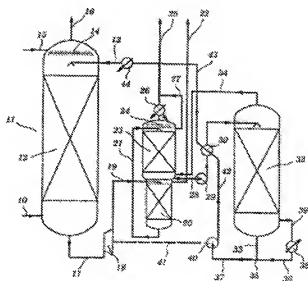
WO0207862 (A1)
US6939393 (B2)
US2004036055 (A1)
EP1303345 (A0)
DE10036173 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for EP1303345

Abstract of corresponding document: WO0207862

The invention relates to the use of an alkylene diamine of formula $R_1HN-X-NHR_2$, wherein X represents an alkylene radical comprising 2 to 9 C atoms, R_1 represents a hydrocarbon radical comprising 1 to 6 C atoms, and R_2 represents a hydrocarbon radical comprising 1 to 6 C atoms or a hydrogen atom (H), for removing acid gas from a stream of fluid containing acid gas. The invention also relates to a method for neutralising one such stream of fluid, and a washing or absorption liquid for use in one such method. According to the invention, the stream of fluid is brought into intimate contact with a washing liquid in at least one absorption step, said washing liquid containing an aqueous amine solution which has at least one tertiary aliphatic alkanolamine comprising 2 to 12 C atoms, and an activator of said formula $R_1HN-X-NHR_2$. Finally, the stream of fluid which has been extensively cleared of acid gas is separated from the washing liquid which is loaded with acid gas.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 303 345 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

7

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:

28.04.2004 Patentblatt 2004/18

(51) Int. Cl. 7 B01D 53/14

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/008554

(21) Anmeldenummer: 01969500.6

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/057862 (31.01.2002 Gazette 2002/05)

(22) Anmeldetag: 24.07.2001

(54) VERFAHREN ZUM ENTSÄUERN EINES FLUIDSTROMS UND WASCHFLÜSSIGKEIT ZUR
VERWENDUNG IN EINEM DERARTIGEN VERFAHREN

METHOD FOR REMOVING ACID GASES FROM A FLUID, AND WASHING LIQUID FOR USE IN
ONE SUCH METHOD

PROCEDE DE DESACIDIFICATION D'UN COURANT DE FLUIDE ET LIQUIDE DE LAVAGE
DESTINE A UN TEL PROCEDE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

• GROSSMANN, Christoph
Woodland, TX 77386 (US)

(30) Priorität: 25.07.2000 DE 10036173

(74) Vertreter: Thalhammer, Wolfgang, Dr. et al
Reitstötter, Kinzebach & Partner,
Sternwartstrasse 4
81679 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.04.2003 Patentblatt 2003/17

(73) Patentinhaber: BASF AKTIENGESellschaft
67056 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 875 280 WO-A-99/54024
US-A- 4 336 233 US-A- 5 277 885

(72) Erfinder:
• ASPRION, Norbert
68163 Mannheim (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entsäuen eines Fluidstroms, der Sauer gas als Verunreinigungen enthält, sowie eine Wasch- bzw. Absorptionsflüssigkeit zur Verwendung in einem derartigen Verfahren.

[0002] In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauer gas, wie z. B. CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten. Bei diesen Fluidströmen kann es sich beispielsweise um Gasströme (wie Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen, Raffineriegas oder bei der partiellen Oxidation von organischen Materialien, wie beispielsweise Kohle oder Erööl, entstehende Reaktionsgase) oder um flüssige oder verflüssigte Kohlenwasserstoffströme (wie LPG (Liquified Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids)) handeln.

[0003] Bevor diese Fluide transportiert oder weiterverarbeitet werden können, muß der Sauer gasgehalt des Fluids deutlich reduziert werden. CO_2 muß beispielsweise aus Erdgas entfernt werden, da eine hohe Konzentration von CO_2 den Brennwert des Gases reduziert. Außerdem kann CO_2 in Verbindung mit in den Fluidströmen häufig mitgeführtem Wasser zu Korrosion an Leitungen und Armaturen führen.

[0004] Die Entfernung von Schwefelverbindungen aus diesen Fluidströmen ist aus unterschiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muß der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn auch die Schwefelverbindungen bilden in dem vom Erdgas häufig mitgeführtem Wasser Säuren, die korrosiv wirken. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen giftig und, allen voran Schwefelwasserstoff (H_2S), toxisch.

[0005] Es wurden daher bereits zahlreiche Verfahren zum Entfernen von Sauer gasbestandteilen aus Fluidströmen wie Kohlenwasserstoffgasen, LPG oder NGL entwickelt. Bei den am weitesten verbreiteten Verfahren wird das Sauer gas enthaltende Fluidgemisch mit einem organischen Lösungsmittel oder einer wässrigen Lösung eines organischen Lösungsmittels in einer sogenannten Gaswäsche oder einer Flüssig/Flüssig-Extraktion in Kontakt gebracht.

[0006] Zu derartigen Gaswaschverfahren und entsprechend in diesen Verfahren eingesetzten Waschungen existiert auch eine umfangreiche Patentliteratur. Grundsätzlich kann man dabei zwei unterschiedlichen Typen von Absorptions- bzw. Lösungsmitteln für die Gaswäsche unterscheiden:

[0007] Zum einen werden sog. Physikalische Lösungsmittel eingesetzt, in denen nach erfolgter Absorp-

tion die gelösten Sauer gasse in molekularere Form vorliegen. Typische physikalische Lösungsmittel sind Cycloctetramethylsulfon (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide, NMP (N-Methylpyrrolidon) N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyäthylenglykolen (Solexol®; Union Carbide, Danbury, Conn., USA).

[0008] Zum anderen werden chemische Lösungsmittel eingesetzt, deren Wirkungsweise auf chemischen Reaktionen beruht, bei denen nach erfolgter Absorption die gelösten Sauer gasse in Form chemischer Verbindungen vorliegen. Beispielsweise werden bei den in industriellen Maßstab am häufigsten als chemische Lösungsmittel eingesetzten wässrigen Lösungen aus anorganischen Basen (z. B. Pottasche/NaOH im Benfield-Prozeß) oder organischen Basen (z. B. Alkanolamine) beim Lösen von Sauer gasen Salze gebildet. Das Lösungsmittel kann durch Erhitzen oder Strippen regeneriert werden, wobei die Sauer gasessätze thermisch zersetzt und/oder mittels Dampf abgestrippt werden. Nach dem Regenerationsprozeß kann das Lösungsmittel wiederverwendet werden. Bevorzugte, beim Entfernen von Sauer gasverunreinigungen aus Kohlenwasserstoffgasströmen verwendete Alkanolamine umfassen Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Diisopropylamin (DIPA), Aminoethoxyethanol (AEE) und Methyldiethanolamin (MDEA).

[0009] Primäre und sekundäre Alkanolamine sind insbesondere für Gaswäschen geeignet, bei denen das gereinigte Gas einen sehr niedrigen CO_2 -Gehalt aufweisen muß (z. B. 10 ppm, CO_2). Der Stickstoff der primären und sekundären Alkanolamine reagiert direkt mit Kohlendioxid unter Bildung von löslichem Carbamat. In der wässrigen Aminlösung steht das Carbamat mit Bicarbonat in einem charakteristischen Gleichgewicht. Zum Regenerieren der Aminlösung wird im industriellen Einsatz häufig ein zweistufiger Regenerationsprozeß eingesetzt, wobei man das beladene Lösungsmittel zunächst in einer oder mehreren Flash-Kolonnen entspannt, so daß ein Teil des absorbierten CO_2 aus der Lösung verdampft. Restliches Kohlendioxid und gegebenenfalls weitere absorbierte Sauer gasse werden anschließend durch Strippen mit Dampf entfernt. Lösungsmittel, die primäre und sekundäre Alkanolamine enthalten, erfordern jedoch zum Zersetzen des Carbamats eine größere Mengen an Dampf als tertiäre Amine und entsprechend viel Wärmeenergie; deshalb werden häufig tertiäre Amine eingesetzt.

[0010] Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 322 924 ist bekannt, eine wässrige Aminlösung, die tertiäre Alkanolamine, insbesondere MDEA, enthält, zum Entsäuen von Gasströmen zu verwenden. Im Gegensatz zu primären und sekundären Alkanolaminen reagieren tertiäre Alkanolamine nicht direkt mit Kohlendioxid, da das Amin voll substituiert ist. Vielmehr wird Kohlendioxid mit dem tertiären Alkanolamin und mit

Wasser zu Bicarbonat in einer Reaktion mit geringer Reaktionsrate umgesetzt. Die keine direkte Bindung zwischen tertiären Alkanolaminen und Kohlendioxid entsteht, kann die Aminlösung sehr wirtschaftlich regeneriert werden. In vielen Fällen reicht dabei eine Flash-Regenerierung mit einer oder mehreren Entspannungsstufen aus. Eine optionale zusätzliche thermische Regenerierung erfordert wesentlich weniger Energie als im Falle von Lösungen aus primären oder sekundären Alkanolaminen. Tertiäre Amine eignen sich insbesondere für eine selektive Entfernung von H_2S aus Gasgemischen, die H_2S und CO_2 enthalten.

[0011] Nachteilig an der Verwendung von tertiären Alkanolaminlösungen ist allerdings, daß wegen der geringen Reaktionsrate des Kohlendioxids der Waschprozeß mit einer sehr hohen Verweilzeit durchgeführt werden muß. Die benötigten Absorptions- und Regenerations Säulen sind daher, verglichen mit Systemen, bei denen entweder primäre oder sekundäre Alkanolamine eingesetzt werden, sehr hoch. Daher wurde versucht, die Absorptionsrate von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von tertiären Alkanolaminen durch Zugabe weiterer Verbindungen, die als Aktivatoren oder Promotoren bezeichnet werden, zu erhöhen.

[0012] In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 542 416 wurde vorgeschlagen, die Wirksamkeit sowohl von physikalischen Lösungsmitteln wie auch von chemischen Lösungsmitteln durch Zugabe von Monoalkylalkanolaminen oder von Morpholin und dessen Derivaten zu erhöhen. In EP-A-2 160 203 wird Monoethanolamin als Aktivator erwähnt. In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 904 428 wird die Zugabe von Dimethylethanolamin (DMEA) als Beschleuniger zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften einer MDEA-Lösung beschrieben.

[0013] In dem US-Patent US 4,338,233 wird eine der derzeit wirksamsten Waschflüssigkeiten zum Entfernen von CO_2 und H_2S aus einem Gasstrom beschrieben. Es handelt sich dabei um eine wässrige Lösung von Methyl-diethanolamin (MDEA) und Piperazin als Absorptionsbeschleuniger oder Aktivator (amDEA®, BASF AG, Ludwigshafen). Die dort beschriebene Waschflüssigkeit enthält 1,5 bis 4,5 mol/l Methyl-diethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8 mol/l, bevorzugt bis zu 0,4 mol/l Piperazin. Das Entfernen von CO_2 und H_2S unter Verwendung von MDEA wird ferner in den folgenden Patenten der Anmelderin detaillierter beschrieben: US 4,551,158; US 4,553,984; US 4,537,753; US 4,999,031; CA 1 291 321 und CA 1 295 810.

[0014] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 89/11327 ist eine Absorptions- bzw. Waschflüssigkeit bekannt, die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die tertiäre Amine, sowie geringe Mengen Polyamine, beispielsweise aliphatische Diamine, als Aktivator enthält.

[0015] Aus dem US-A- 5277885 ist eine Waschflüssigkeit zum Entsauren eines Fluidstroms bekannt, die einen Aktivator der Formel $R_1HN-X-NHR_2$ enthält, wobei

X einem Alkylrest mit 2 bis 9 C-Atomen und jeder R einem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom repräsentiert. Besonders bevorzugt sind Aminoethylethanolamin, Hexamethylenediamin und Dimethylaminopropylamin.

[0016] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zum Entsauren eines Fluidstroms, der Sauer gases als Verunreinigungen enthält, durch Gaswäsche anzugeben, wobei Sauer gases wie CO_2 , H_2S , COS, CS₂ oder Mercaptane wirksam aus dem Fluidstrom entfernt werden können und die Absorptionskinetik von CO_2 und die Beladbarkeit der Waschflüssigkeit mit CO_2 gegenüber den bekannten Verfahren verbessert wird.

[0017] Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren gemäß vorliegendem Anspruch 1.

[0018] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Entsauren eines Fluidstroms, der Sauer gases, wie CO_2 , H_2S , COS, CS₂ oder Mercaptane als Verunreinigungen enthält, wobei man in wenigstens einem Absorptionsschritt den Fluidstrom mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt bringt, die eine wässrige Aminlösung enthält, die wenigstens ein tertiäres aliphatisches Alkanolamin mit 2 bis 12 C-Atomen und einen Aktivator der Formel $R_1HN-X-NHR_2$ enthält, wobei X einen Alkylrest mit 2 bis 9 C-Atomen, R_1 einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen und R_2 einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom repräsentiert. Dabei werden die Sauer gases aus dem Fluidstrom entfernt und von der Waschflüssigkeit abgetrennt. Der von Sauer gases weitgehend gereinigte Fluidstrom und die mit Sauer gases beladene Waschflüssigkeit werden anschließend voneinander getrennt. Überraschend wurde gefunden, daß die Verwendung eines Alkyldiamins der oben bezeichneten Form als Aktivator die Beladbarkeit der Waschflüssigkeit gegenüber bekannten Waschflüssigkeiten deutlich erhöht. Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Alkyldiamine zeigen eine wesentlich bessere Absorptionskinetik für CO_2 als die herkömmlich als Aktivatoren verwendeten primären oder sekundären Alkanolamine. Erfindungsgemäß ist R_1 ein Methylrest und R_2 Wasserstoff (3-Methylaminopropylamin) oder ebenfalls ein Methylrest (N,N-Dimethylaminopropylamin). Besonders bevorzugt wird 3-Methylaminopropylamin (MAPA) als Aktivator verwendet. Die Absorptionskinetik ist vergleichbar mit der des Aktivators Piperazin, wobei 3-Methylaminopropylamin verglichen mit Piperazin aber eine wesentlich bessere Löslichkeit in tertiären Alkanolaminen zeigt. Es können daher Waschflüssigkeiten mit deutlich höherer Aktivatorkonzentration eingesetzt werden.

[0019] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher in allgemeiner Form die Verwendung eines Alkyldiamins der Form



wobei X ein Alkylrest mit 2 oder 3 C-Atomen, R₁ ein methylrest und R₂ ein methylrest oder ein Wasserstoffatom (-H) ist, zum Entfernen von Sauergasen aus einem sauer gashaltigen Fluidstrom, insbesondere die Verwendung von MAPA als Aktivator in einer wässrigen, tertiären Alkanolamine enthaltenden Waschflüssigkeit.

[0020] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Absorptions- bzw. Waschflüssigkeit, die insbesondere für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet ist, welche eine wässrige Aminlösung enthält, die wiederum wenigstens ein tertiäres aliphatisches Alkanolamin mit 2 bis 12 C-Atomen und ein Alkyldiamin der Form R₁HN-X-NHR₂ als Aktivator enthält, wobei X ein Alkylrest mit 2 oder 3 C-Atomen, R₁ ein methylrest und R₂ ein methylrest oder ein Wasserstoffatom ist.

[0021] Die Konzentration des tertiären aliphatischen Alkanolamins liegt vorteilhaft im Bereich von 10 bis 60 Gew.%. Vorzugsweise beträgt die Alkanolaminkonzentration 20 bis 50 Gew.% und besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.%. Die Konzentration des Aktivators beträgt vorteilhaft 0,1 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.% und besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.%. Diese Angaben beziehen sich auf die einsatzbereite Waschflüssigkeit. Hergestellt wird die erfindungsgemäße Waschflüssigkeit üblicherweise als Konzentrat, das vom Nutzer durch Zugabe von Wasser auf die Endkonzentration verdünnt wird.

[0022] Bei dem tertiären Alkanolamin kann es sich um Öle in der Gas- bzw. LPG-Wäsche bewährte Alkanolamine handeln, wie sie beispielsweise in WO 89/11327 beschrieben sind. Besonders bevorzugt wird allerdings Triethanolamin (TEA) und Methyldiethanolamin (MDEA) verwendet. Die Verwendung von MDEA ist insbesondere für Aminwäschen von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, bevorzugt, während die Verwendung von TEA bei der LPG-Wäsche vorteilhaft sein kann. So wird beispielsweise in US 6.877.388 beschrieben, daß TEA-haltige Aminlösungen eine geringere Löslichkeit in LPG besitzen, was die Aminverluste im Waschprozess verringert.

[0023] Vorteilhaft kann die Waschflüssigkeit außerdem Piperazin oder Methylpiperazin als zusätzliche Aktivator in Konzentrationen von 1-20 Gew.%, bevorzugt 1-10 Gew.%, besonders bevorzugt 1-8 Gew.% enthalten. Die erfindungsgemäße Waschflüssigkeit kann eine wässrige Aminlösung sein, die, wie beispielsweise im US-Patent 4.336.233 beschrieben ein tertiäres aliphatisches Alkanolamin, insbesondere MDEA, und Piperazin als ersten Aktivator enthält (also beispielsweise als aMDEA® von der BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland, hergestellte und vertriebene Absorptionsmittel). Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen ein Alkyldiamin wie MAPA als zweiten Aktivator zuzugeben. Überraschend stellt man bei Waschflüssigkeiten mit gleichem Gesamtamingehalt fest, daß das Ersetzen von Wasser durch MAPA im Vergleich zu dem Ersetzen von Wasser durch MDEA zu einer beschleunigten Ab-

sorptionekinetik und zu einer bis zu 80% höheren Beladbarkeit an CO₂ führt.

[0024] Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Waschflüssigkeit außerdem geringe Mengen eines physikalischen Absorptions- bzw. Lösungsmittel für saure Gase, wie z.B. Sulfolan, aliphatische Säureamide, N-Methylpyrrolidon oder Methanol enthalten.

[0025] Die erfindungsgemäße Waschlösung erlaubt außerdem eine weitgehende Entfernung von H₂S aus dem Gasstrom. Auch COS und Mercaptane können zumindest teilweise entfernt werden.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit den üblichen, in der Gaswäsche oder der LPG-Wäsche eingesetzten Waschvorrichtungen durchgeführt werden. Geeignete Waschvorrichtungen, die in einer Absorptionszone einen innigen Kontakt zwischen dem Fluidstrom und der Waschflüssigkeit gewährleisten, sind beispielsweise Füllkörper-, Packungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturiwäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen.

[0027] In der Absorptionskolonne besitzt die Waschflüssigkeit typischerweise eine Temperatur von 40 bis 70 °C am Kolonnenkopf und von 50 bis 100 °C am Kolonnenumpf. Der Gesamtdruck in der Kolonne liegt im allgemeinen zwischen 1 und 120 bar, bevorzugt zwischen 10 und 100 bar.

[0028] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem Schritt oder in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden. Im letzteren Fall wird der saure Gasbestandteile enthaltende Fluidstrom in jedem Teilschritt mit jeweils einem Teilstrom der Waschflüssigkeit in innigen Kontakt gebracht. Beispielsweise kann an unterschiedlichen Stellen der Absorptionszone ein Teilstrom des Absorptionsmittels zugeführt werden, wobei - etwa bei Verwendung einer Absorptionskolonne - die Temperatur der zugeführten Waschflüssigkeit in aufeinanderfolgenden Teilschritten in der Regel vom Sumpf zum Kopf der Kolonne abnimmt.

[0029] Die mit sauren Gasbestandteilen beladene Waschflüssigkeit und das gereinigte Gas werden voneinander getrennt und aus der Absorptionszone abgeführt. Die Waschflüssigkeit kann dann regeneriert und anschließend mit verringerter Beladung in die Absorptionszone zurückgeführt werden. Typischerweise wird bei der Regeneration eine Druckentspannung der beladenen Waschflüssigkeit von einem in der Absorptionszone herrschenden höheren Druck auf einen niedrigeren Druck durchgeführt. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventils geschehen. Ergänzend oder alternativ kann die Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbinen geleitet werden, mit der ein Generator angetrieben und elektrische Energie gewonnen werden kann. Die so der Waschflüssigkeit bei der Entspannung entzogene Energie läßt sich beispielsweise auch zum Antrieb von Flüssigkeitspumpen im Kreislauf der Waschflüssigkeit verwenden.

[0030] Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile

kann beim Regenerieren der Waschflüssigkeit beispielsweise in einer Entspannungs Kolonne, beispielsweise einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flachbehälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten erfolgen. Es können mehrere Entspannungs Kolonnen hintereinander geschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann die Waschflüssigkeit zunächst in einer Vor- entspannungs Kolonne bei hohem Druck, der beispielsweise ca. 1,5 bar über dem Partialdruck der sauren Gas- bestandteile in der Absorptionszone liegt, und anschlie- ßend in einer Hauptentspannungs Kolonne bei niedri- gem Druck, beispielsweise bei 1 bis 2 bar absolut, re- generiert werden. Bei einem mehrstufigen Entspan- nungsprozeß werden in der ersten Entspannungs Kolonne vorzugsweise Inertgase, wie absorbierte Komponenten des zu reinigenden Gases, und in den nachfolgenden Entspannungs Kolonnen die sauren Gasbestandteile freigesetzt.

[0031] Mit Hilfe einer vorzugsweise ebenfalls vorge- sehenen Strippung mit einem inerten Fluid können bei der Regeneration weitere Säuregase aus der Wasch- flüssigkeit entfernt werden. Dazu werden die Wasch- flüssigkeit und ein Strippungsmittel, vorteilhaft ein hal- bes inertes Gas, wobei Stickstoff oder Wasserdampf bevorzugt sind, im Gegenstrom durch eine mit Füllkör- pern, Packungen oder Böden versehene Desorptions- Kolonne geleitet. Bevorzugt beträgt der Druck bei der Strippung 1 bis 2 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130 °C.

[0032] Eine Regeneration der Waschflüssigkeit in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten, wobei die Beladung der Waschflüssigkeit mit Säuregasbestand- teilen mit jedem Teilschritt abnimmt, wird beispielsweise in US 4,336,233 beschrieben. Danach wird eine Grob- wäsche mit reinem Entspannungs Kreislauf ohne Strip- pung durchgeführt, wobei die beladene Waschflüssig- keit über eine Entspannungsturbine entspannt und schrittweise in einer Vorentspannungs Kolonne und einer Hauptentspannungs Kolonne regeneriert wird. Diese Va- riante kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn die aus- zuwaschenden sauren Gase hohe Partialdrücke auf- weisen und wenn an die Reinheit des Reingases nur geringe Anforderungen gestellt werden.

[0033] In einer weiteren bevorzugten Ausführungs- form des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die in aufeinanderfolgenden Teilschritten des Wasch- bzw. Absorptionsvorgangs eingesetzten Teilströme der Waschflüssigkeit durch aufeinanderfolgende Teilschrit- te des Regenerationsvorgangs erhältlich und weisen ei- ne abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandtei- len auf. Dabei ist insbesondere ein Verfahren bevorzugt bei dem das die sauren Bestandteile enthaltende End- gas oder -LPG nacheinander mit einem ersten Teilstrom der Waschflüssigkeit, der nach teilweiser Regenerie- rung in einer Entspannungs Kolonne und vor der Strip- pung, und einem zweiten Teilstrom der Waschflüssig- keit, der nach der Strippung erhalten wird, in innigen

Kontakt gebracht wird.

[0034] Beispielsweise kann, wie in US 4,336,233 be- schrieben, der Absorptionsschritt in zwei Teilschritten, einer Grob- und einer Feinwäsche, und der Regenerie- rungsschritt schrittweise durch Druckentspannung in ei- ner Entspannungs Turbine, einer Vorentspannungs Ko- lonne und einer Hauptentspannungs Kolonne, sowie durch anschließende Strippung durchgeführt werden. In diesem Fall kann der Teilstrom der Waschflüssigkeit für die Grobwäsche von der Hauptentspannungs Kolonne und der Teilstrom für die Feinwäsche von der Strippung stammen.

[0035] Das regenerierte Absorptionsmittel wird übli- cherweise vor Einpumpung in die Absorptionszone über einen Wärmetauscher geleitet und auf die für den Waschvorgang erforderliche Temperatur gebracht. Bei- spielsweise kann der die Strippkolonne verlassenden regenerierten Waschflüssigkeit Wärme entzogen und der noch Säuregasbestandteile enthaltenden Wasch- flüssigkeit vor deren Eintritt in die Strippkolonne zuge- führt werden.

[0036] Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit ty- pischen zur Gaswäsche und anschließender Regene- ration der Waschflüssigkeit verwendeten Anlagenkon- figurationen durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in US 4,336,233 für einen einstufigen bzw. zweistufigen Waschprozeß und besonders ausführlich in EPA 0 322 924 für einen einstufigen Waschprozeß mit Entspan- nungs- und Strippungsschritt beschrieben sind.

[0037] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im fol- genden unter Bezugnahme auf die beigelegte Zeich- nung näher erläutert.

[0038] In der Zeichnung zeigt

Figur 1 eine schematische Darstellung einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem einstufigen Waschpro- zeß, dem sich eine Regeneration der Wasch- flüssigkeit mit Entspannungs- und Strippko- lonnen anschließt;

Figur 2 ein Diagramm zur relativen CO₂-Gleichge- wichtsbeladung einer erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit bezogen auf eine Ver- gleichswaschflüssigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration des Aktivators;

Figur 3 ein Diagramm zur relativen CO₂-Gleichge- wichtsbeladung einer erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit bezogen auf eine Ver- gleichswaschflüssigkeit in Abhängigkeit vom Gesamtammoniakgehalt;

Figur 4 ein Diagramm zur relativen H₂S-Gleichge- wichtsbeladung einer erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit bezogen auf eine Ver- gleichswaschflüssigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration des Aktivators;

Figur 5 ein Diagramm zur relativen Stoffübergangs- geschwindigkeiten von CO₂ einer erfin- dungsgemäßen Waschflüssigkeit bezogen

auf eine Vergleichswaschflüssigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration des Aktivators,

Figur 6 ein Diagramm entsprechend dem Diagramm der Figur 5 unter Verwendung einer anderen Vergleichswaschflüssigkeit;

Figur 7 ein Diagramm, das die Erstarrungspunkte einer erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit und einer Vergleichswaschflüssigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration des Aktivators zeigt; und

Figur 8 ein Diagramm, das die Erstarrungspunkte einer piperazinhaltigen Waschflüssigkeit bei Zugabe eines erfindungsgemäßen Aktivators bzw. bei Zugabe von weiterem Piperazin zeigt.

[0039] Bezugnehmend auf Figur 1 erkennt man eine bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie sie beispielsweise zum Entfernen von Säuregasen aus einem CO₂ und weitere Säuregasen enthaltenden Erdgasstrom verwendet wird.

[0040] Das Fluidgemisch, welches beispielsweise Erdgas als Wertprodukt enthalten kann, und darüber hinaus Säuregase wie H₂S, CO₂ und COS umfaßt, wird über eine Zuleitung 10 in eine Absorptionskolonne 11 geleitet. Vor dem Eintritt in die Absorptionskolonne können (nicht dargestellt) Trenneinrichtungen vorgesehen sein, welche beispielsweise Flüssigkeitsströpfchen aus dem Rohgas entfernen. Die Absorptionskolonne 11 besitzt eine Absorptionszone 12, in welcher ein intimer Kontakt des sauren Rohgases mit einer an Säuregasen armen Waschflüssigkeit gewährleistet wird, die über eine Zuleitung 13 in den Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 gelangt und im Gegenstrom zu dem zu behandelnden Gas geführt wird. Der Absorptionsbereich 12 kann beispielsweise durch Böden, etwa Siebboden Glockenböden, oder durch Packungen realisiert werden. Typischerweise werden 20 bis 34 Böden verwendet. Im Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 können Rückwaschböden 14 angeordnet sein, um den Verlust an leicht flüchtigen Bestandteilen der Waschflüssigkeit zu verringern. Die beispielsweise als Glockenböden ausgebildeten Rückwaschböden 14 werden über eine Kondensatsleitung 15 mit Wasser gespeist, durch welches das behandelte Gas geleitet wird.

[0041] Der von Säuregasbestandteilen weitgehend befreite Erdgasstrom verläßt die Absorptionskolonne 11 über einen Kopfabzug 16. In der Leitung 16 kann - insbesondere wenn in der Kolonne 11 keine Rückwaschböden vorgesehen sind, ein (nicht dargestellter) Abscheider angeordnet sein, welcher mitgerissene Waschflüssigkeit aus dem Gasstrom entfernt.

[0042] Anstelle der hier beschriebenen einstufigen Absorptionseinrichtung kann auch eine zweistufige Variante verwendet werden, wie sie beispielsweise in Figur 2 des US-Patentes 4,336,233 dargestellt ist.

[0043] Die säuregashaltige Waschflüssigkeit verläßt

die Absorptionskolonne 11 über eine Leitung 17 und gelangt über eine optional vorhandene Entspannungsturbinen 18 und eine Leitung 19 in den Kopfbereich einer ersten Entspannungs Kolonne 20. In der Entspannungs Kolonne 20 wird der Druck der Waschflüssigkeit plötzlich erniedrigt, so daß die leichteren Komponenten des zu reinigenden Gases aus der Waschflüssigkeit abdampfen können. Diese Komponenten können verbrannt oder in Absorptionskolonne 11 zurückgeführt werden. Die Waschflüssigkeit verläßt die erste Entspannungs Kolonne 20 über eine Leitung 21 am Boden der Kolonne, während die abgedampften Komponenten des zu reinigenden Gases über eine Leitung 22 am Kopf der Entspannungs Kolonne 20 abgezogen werden.

[0044] Im dargestellten Beispiel gelangt die Waschflüssigkeit anschließend in eine zweite Entspannungs Kolonne 23, die beispielsweise als Niederdruckkolonne (d. h. als sogenannter Low-Pressure-Flash) ausgebildet sein kann. Schwerer flüchtige Säuregase dampfen, nach Durchtritt durch gegebenenfalls vorgesehene Rückwaschböden 24, über die Leitung 26 ab. Am Kopf der zweiten Entspannungs Kolonne 23 kann ein Wärmetauscher mit Kopfverteiler oder Kondensator 28 vorgesehen sein, der mitgerissene Tröpfchen der Waschflüssigkeit in die Entspannungs Kolonne zurückführt. Der Kondensator 28 kann gegebenenfalls durch eine Bypassleitung 27 überbrückt werden. Die Waschflüssigkeit verläßt die zweite Entspannungs Kolonne 23 über eine Leitung 29 und wird über eine Pumpe 29 durch einen Wärmetauscher 30 gepumpt, wo sie Wärme von der zur Absorptions Kolonne 11 zurückgeführten, regenerierten Waschflüssigkeit aufnimmt. Anschließend gelangt die Waschflüssigkeit in den Kopfbereich einer Strippkolonne 32, in welchem die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zu einem Gasstrom, beispielsweise Wasserdampf, geführt wird. In der Strippkolonne 32 werden restliche Säuregasbestandteile aus der Waschflüssigkeit entfernt. Die Waschflüssigkeit verläßt den Sumpfbereich der Strippkolonne 32 über eine Leitung 33, während die abgestrippten Säuregasbestandteile über eine Leitung 34 in den Sumpfbereich der zweiten Entspannungs Kolonne 23 zurückgeführt werden. Die durch die Leitung 33 abströmende Waschflüssigkeit gelangt zu einem Verteiler 35, an welchem ein Teil der Waschflüssigkeit über eine Leitung 36 zu einem Aufkocher 38 transportiert wird, der die Flüssigkeit erhitzt und als Dampf über eine Leitung 39 in das Stripprohr zurückführt. Ein anderer Teil der Waschflüssigkeit gelangt vom Verteiler 35 über die Leitung 37 zu einer Pumpe 40, die, wie schematisch durch den Übertragungsweg 41 angedeutet ist, mit der Entspannungsturbinen 18 verbunden ist. Die Entspannungsturbinen liefern einen Teil der zum Antrieb der Pumpe 40 nötigen Energie. Über eine Leitung 42 gelangt die regenerierte, an Säuregasen arme Waschflüssigkeit in den Wärmetauscher 30, wo sie Wärme auf die durch die Leitung 28 in die Strippkolonne 32 geleitete Waschflüssigkeit überträgt. Die regenerierte Waschflüssigkeit wird dann über die Leitungen 43 und 13 in die Absorptions-

Kolonne 11 zurückgeführt, wo sie erneut Sauer gas aufnehmen kann. Vor Eintritt in die Absorptionskolonne kann ein weiterer Wärme tauscher 44 vorgesehen sein, welcher die Waschlüssigkeit auf die erforderliche Zulufttemperatur abkühlt. Ebenso können Filter und andere (nicht dargestellte) Reinigungseinrichtungen vorgesehen sein, um die Waschlüssigkeit vor ihrem Eintritt in die Absorptionskolonne 11 zu reinigen.

[0045] Im Bereich der Leitungen 43, 13 können auch (nicht dargestellte) Zuleitungen für frische Waschlüssigkeit vorgesehen sein, falls die erforderliche Zulaufmenge nicht allein durch regenerierte Waschlüssigkeit aufrechterhalten werden kann.

[0046] Die Menge an zulaufender Waschlüssigkeit kann durch die Leistung der Pumpen und durch (nicht dargestellte) Ventil- und Drossel einrichtungen reguliert werden.

[0047] Im folgenden werden Vorteile der Erfindung anhand von Vergleichsbeispielen näher erläutert.

Beispiele:

1. CO₂-Gleichgewichtsbeladung

[0048] Zur Messung der Gleichgewichtsbeladung wurden 100 ml Waschlüssigkeit in einer thermostatisierten Fräsenflasche (250 ml) bei 70 °C und 1 bar mit einem Gasvolumenstrom von 10 Normalliter pro Stunde CO₂ über einen Zeitraum von 4 Stunden begast. Das gestrippte Wasser wurde in einem Wendekühler zurück kondensiert. Anschließend wurde die CO₂-Konzentration in der Lösung analytisch bestimmt und daraus die Gleichgewichtsbeladung in Normalliter Gas pro Kilogramm Waschlüssigkeit (Nl/kg) berechnet.

(1a) In Figur 2 ist die relative CO₂-Gleichgewichtsbeladung (in der Figur als "rel. Load CO₂" bezeichnet) einer erfindungsgemäßen Waschlüssigkeit mit 40 Gew.% Gesamtaminegehalt, die 3-Methylamino-propylamin (MAPA) gelöst in einer Mischung aus MDEA und 80 Gew.% Wasser enthält, bezogen auf die CO₂-Gleichgewichtsbeladung einer Vergleichswaschlüssigkeit, die 5 Gew.% Piperazin, 35 Gew.% MDEA und 80 Gew.% Wasser enthält, in Abhängigkeit vom MAPA-Gehalt (in Gew.%) dargestellt. Die erfindungsgemäße Waschlüssigkeit weist im gesamten Bereich eine höhere Beladbarkeit mit CO₂ auf, die bei der höchsten angegebenen MAPA-Konzentration den dreifachen Wert der Vergleichswaschlüssigkeit übersteigt.

(1b) In einem weiteren Experiment (Figur 3) wurde die CO₂-Gleichgewichtsbeladung einer Waschlüssigkeit in Abhängigkeit vom Gesamtaminegehalt (in Gew.%) untersucht. Die Basiswaschlüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 80 Gew.% Wasser, 39,5 Gew.% MDEA und 8,5 Gew.% Piperazin (d.h. 40 Gew.% Gesamtaminegehalt). In zwei Testreihen

wurden Waschlüssigkeiten untersucht, deren Gesamtaminegehalt - ausgehend von der Zusammensetzung der Basiswaschlüssigkeit - durch Ersetzen von Wasser durch MAPA (erfindungsgemäße Waschlüssigkeit) bzw. durch Ersetzen von Wasser durch MDEA (Vergleichswaschlüssigkeit) erhöht wurde. In Figur 3 ist die relative CO₂-Gleichgewichtsbeladung dieser Waschlüssigkeiten bezogen auf die CO₂-Gleichgewichtsbeladung der Basiswaschlüssigkeit dargestellt. Kreise bezeichnen in Figur 3 die Daten von MAPA und Reuten die Messungen für MDEA. Man erkennt, daß die erfindungsgemäße Waschlüssigkeit (Kreise) im gesamten Bereich eine höhere Beladbarkeit mit CO₂ aufweist als die Basiswaschlüssigkeit. Durch Erhöhung des MAPA-Gehalts auf 10 Gew.% (gelbst in einer Mischung aus 6,5 Gew.% Piperazin, 33,5 Gew.% MDEA und Wasser; dies entspricht einem Gesamtaminegehalt von 50 Gew.%) kann die Beladbarkeit mit CO₂ bei den gewählten Bedingungen etwa verdoppelt werden. Eine Erhöhung des MDEA-Gehalts der Vergleichsflüssigkeit (Reuten in Fig. 3) um 10 Gew.% auf einen Gesamtaminegehalt von 50 Gew.% bringt hingegen keine merkliche Verbesserung in der CO₂-Beladbarkeit.

2. H₂S-Gleichgewichtsbeladung

[0049] Die H₂S-Gleichgewichtsbeladung wurde analog derjenigen von CO₂ gemäß Beispiel 1 bestimmt.

[0050] In Figur 4 ist die relative H₂S-Gleichgewichtsbeladung ("rel. Load H₂S") einer erfindungsgemäßen Waschlüssigkeit mit 40 Gew.% Gesamtaminegehalt, die MAPA gelöst in einer Mischung aus MDEA und 80 Gew.% Wasser enthält, bezogen auf die CO₂-Gleichgewichtsbeladung einer Vergleichswaschlüssigkeit, die 5 Gew.% Piperazin, 35 Gew.% MDEA und 80 Gew.% Wasser enthält, in Abhängigkeit vom MAPA-Gehalt dargestellt. Die erfindungsgemäße Waschlüssigkeit weist im gesamten Bereich eine höhere Beladbarkeit mit H₂S auf, die bei der höchsten angegebenen MAPA-Konzentration etwa den doppelten Wert des Vergleichsbeispiels erreicht.

3. CO₂-Stoffübergangsgeschwindigkeit

[0051] Die Stoffübergangsgeschwindigkeit wurde in einer Laminarstrahlkammer mit wasserdampfgesättigtem Sauer gas bei 1 bar und 70 °C, Strahldurchmesser 0,94 mm, Strahlänge 1 bis 8 cm, Volumenstrom der Waschlüssigkeit 1,8 mV/s bestimmt und wird als Gasvolumen in Normal kubikmeter pro Oberfläche der Waschlüssigkeit, Druck und Zeit wiedergegeben (Nm³/m²/bar/h).

(3a) In Figur 5 ist die relative Stoffübergangsgeschwindigkeit von CO₂ ("rel. Trans. CO₂") in der obenstehend (Beispiel 1a; Figur 2) definierten

Waschflüssigkeit in Abhängigkeit vom MAPA-Gehalt dargestellt. Oberhalb von 5 Gew.% weist die erfindungsgemäße Waschflüssigkeit mit zunehmender MAPA-Konzentration relativ zur Vergleichswaschflüssigkeit stark ansteigende Stoffübergangsgeschwindigkeiten auf, die bei der höchsten angegebenen Konzentration um den Faktor 5 höher sind als die des Vergleichsbeispiels.

(3b) In einem weiteren Experiment wird die relative CO_2 -Stoffübergangsgeschwindigkeit einer erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit mit 40 Gew.% Gesamtamingehalt (MAPA gelöst in einer Mischung aus MDEA und 60 Gew.% Wasser) bezogen auf die Stoffübergangsgeschwindigkeit einer Vergleichswaschflüssigkeit, die 10 Gew.% 3-(N,N)-Dimethylaminopropylamin, 90 Gew.% MDEA und 60 Gew.% Wasser enthält, in Abhängigkeit vom MAPA-Gehalt bestimmt. Der Aktivator der Vergleichswaschflüssigkeit ist also ebenfalls ein - allerdings nicht erfindungsgemäßes - Alkylendiamin. Das Ergebnis ist in Figur 8 dargestellt. Im gesamten Bereich weist die erfindungsgemäße Waschflüssigkeit mit zunehmender MAPA-Konzentration relativ zur Vergleichswaschflüssigkeit stark ansteigende Stoffübergangsgeschwindigkeiten auf, die bei der höchsten angegebenen Konzentration um den Faktor 5 höher sind als die der Vergleichswaschflüssigkeit. Die erfindungsgemäße Waschflüssigkeit benötigt daher für eine wirksame CO_2 -Entfernung aus einem Gasstrom geringere Kontaktzeiten, so daß niedrigere Absorptionskolonnen eingesetzt werden können.

4. Erstarrungstemperatur der Waschflüssigkeit

[0052] Die Erstarrungstemperatur wurde in Anlehnung an die ASTM-Methode D 2386-67 (entspricht DIN 51421) ermittelt, indem die entsprechende Flüssigkeit unter Rühren mit einem geringen Temperaturgradienten abgekühlt wurde. Die Löslichkeitstemperatur wurde durch Beobachten der ersten Kristallbildung, erkennbar an der Trübung der Lösung, ermittelt.

(4a) In Figur 7 ist der Temperatur/Konzentrations-Verlauf der Erstarrungspunkte einer Waschflüssigkeit mit 40 Gew.% Gesamtamingehalt, die MDEA und 60 Gew.% Wasser enthält, in Abhängigkeit von der Konzentration des Aktivators dargestellt. In erfindungsgemäßen Waschflüssigkeiten wird MAPA als Aktivator zugegeben (Kreise im Diagramm der Fig. 7). In Vergleichsversuchen wird Piperazin als Aktivator zugegeben (Dreiecke im Diagramm der Fig. 7). Es zeigt sich, daß in der erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit ab einer Aktivatorkonzentration von 5 Gew.% die Erstarrungstemperatur um ca. 20 Kelvin niedriger als die der Vergleichswaschflüssigkeit ist.

(4b) In einem weiteren Experiment wurde der Temperatur/Konzentrations-Verlauf der Erstarrungspunkte einer Waschflüssigkeit in Abhängigkeit vom Gesamtamingehalt untersucht. Die Basiswaschflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 60 Gew.% Wasser, 35,5 Gew.% MDEA und 6,5 Gew.% Piperazin (d.h. 40 Gew.% Gesamtamingehalt). In zwei Testreihen wurden Waschflüssigkeiten untersucht, deren Gesamtamingehalt - ausgehend von der Zusammensetzung der Basiswaschflüssigkeit - durch Ersetzen von Wasser durch MAPA (erfindungsgemäße Waschflüssigkeit) bzw. durch Ersetzen von Wasser durch Piperazin (Vergleichswaschflüssigkeit) erhöht wurde. Das Ergebnis ist im Diagramm der Figur 9 dargestellt. Die Erstarrungspunkte der erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit (MAPA-Zugabe) werden dort durch Kreissymbole und die der Vergleichswaschflüssigkeit (Piperazin-Zugabe) durch Dreiecksymbole repräsentiert. Bei gleichem Gesamtamingehalt weist die Waschflüssigkeit mit 3-Methylaminopropylamin als Aktivator eine deutlich niedrigere Erstarrungstemperatur auf.

25 Patentansprüche

1. Verfahren zum Entsäuern eines Fluidstroms, der Sauer gas als Verunreinigungen enthält, wobei man

in wenigstens einem Absorptionsschritt den Fluidstrom mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt bringt, die eine wässrige Aminlösung enthält, die wenigstens ein tertiäres aliphatisches Alkylamin mit 2 bis 12 C-Atomen und einen Aktivator der Formel



enthält, wobei X einen Alkylrest mit 2 oder 3 C-Atomen, R₁ einen Methylrest und R₂ einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom repräsentiert, und man den von Sauer gasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit Sauer gasen beladene Waschflüssigkeit voneinander trennt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivator 3-Methylaminopropylamin verwendet.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Waschflüssigkeit anschließend regeneriert und dann erneut der Absorptions- bzw. Extraktionszone zuführt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Waschflüssigkeit durch ein-

oder mehrstufiges Entspannen regeneriert.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Waschflüssigkeit nach dem Entspannen durch Strippen mit einem inerten Fluid, insbesondere Stickstoff oder Wasserdampf, regeneriert.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Absorptionsschritt in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchführt, wobei man den sauregashaltigen Fluidstrom in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom der Waschflüssigkeit in Kontakt bringt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Teilstrome der Waschflüssigkeit nach jeweils aufeinanderfolgenden Teilschritten des Regenerationsprozesses der Waschflüssigkeit gewinnt, so daß die Teilstrome der Waschflüssigkeit eine abnehmende Beladung an Säuregasen aufweisen.
8. Waschflüssigkeit, insbesondere zur Verwendung in dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend eine wässrige Aminlösung, die wenigstens ein tertiäres aliphatisches Alkanolamin mit 2 bis 12 C-Atomen und einen Aktivator der Formel
$$R_1HN-X-NHR_2$$
enthält, wobei X einen Alkylrest mit 2 oder 3 C-Atomen, R_1 einen Methylrest und R_2 einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom repräsentiert.
9. Waschflüssigkeit gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Aktivator 3-Methylaminopropylamin ist.
10. Waschflüssigkeit gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentration des Alkanolamins 10 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.% und besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.% und die Konzentration des Aktivators 0,1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.% und besonders bevorzugt 6 bis 30 Gew.% beträgt.
11. Waschflüssigkeit gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkanolamin Methyl-diethanolamin oder Triethanolamin ist.
12. Waschflüssigkeit gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Waschflüssigkeit außerdem Piperazin oder Methylpiperazin enthält.

13. Verwendung eines Alkylendiamins der Formel



wobei X ein Alkylrest mit 2 oder 3 C-Atomen, R_1 ein Methylrest und R_2 ein Methylrest oder ein Wasserstoffatom ist, zum Entfernen von Säuregasen aus einem sauregashaltigen Fluidstrom.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13, wobei das Alkylendiamin 3-Methylaminopropylamin ist.

Claims

1. A process for deacidifying a fluid stream containing acid gases as impurities, which comprises, in at least one absorption step, bringing the fluid stream into intimate contact with a scrubbing liquid containing an aqueous amine solution which comprises at least one tertiary aliphatic alkanolamine having from 2 to 12 carbons and an activator of the formula



where X is an alkylene radical having 2 or 3 carbons, R_1 is a methyl radical and R_2 is a methyl radical or a hydrogen, and separating from one another the acid-gas-loaded scrubbing liquid and the fluid stream which has been substantially freed from acid gases.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the activator is 3-methylaminopropylamine.
3. A process as claimed in either claim 1 or 2, wherein the scrubbing liquid is then regenerated and again fed to the absorption zone or extraction zone.
4. A process as claimed in claim 3, wherein the scrubbing liquid is regenerated by a single-stage or multi-stage expansion.
5. A process as claimed in claim 4, wherein the scrubbing liquid, after the expansion, is regenerated by stripping with an inert fluid, in particular nitrogen or steam.
6. A process as claimed in one of claims 1 to 5, wherein the absorption step is carried out in a plurality of sequential substeps, the acid gas-containing fluid stream, in each of the substeps, being brought into contact in each case with a substream of the scrubbing liquid.
7. A process as claimed in claim 6, wherein the scrub-

bing liquid substreams are produced after each of the sequential substeps of the regeneration process of the scrubbing liquid, so that the scrubbing liquid substreams have a decreasing loading of acid gases

8. A scrubbing liquid, in particular for the use in the process as claimed in one of claims 1 to 7, containing an aqueous amine solution which comprises at least one tertiary aliphatic alkanolamine having from 2 to 12 carbons and an activator of the formula



where X is an alkylene radical having 2 or 3 carbons, R_1 is a methyl radical and R_2 is a methyl radical or a hydrogen.

9. A scrubbing liquid as claimed in claim 8, wherein the activator is 3-methylaminopropylamine.
10. A scrubbing liquid as claimed in either claim 8 or 9, wherein the concentration of the alkanolamine is from 15 to 50% by weight, preferably from 20 to 50% by weight, and particularly preferably from 20 to 40% by weight, and the concentration of the activator is from 0.1 to 50% by weight, preferably from 5 to 40% by weight, and particularly preferably from 8 to 30% by weight.
11. A scrubbing liquid as claimed in one of claims 8 to 10, wherein the alkanolamine is methyldiethanolamine or triethanolamine.
12. A scrubbing liquid as claimed in one of claims 8 to 11, wherein the scrubbing liquid also comprises piperazine or methylpiperazine.
13. The use of an alkylendiamine of the formula



where X is an alkylene radical having 2 or 3 carbons, R_1 is a methyl radical and R_2 is a methyl radical or a hydrogen, for removing acid gases from an acid-gas-containing fluid stream.

14. The use as claimed in claim 13, wherein the alkylendiamine is 3-methylaminopropylamine

Revendications

1. Procédé de désacidification d'un courant de fluide contenant des impuretés de gaz acides le courant de fluide étant mis en contact intime dans

au moins une étape d'absorption avec un liquide de lavage qui contient une solution aqueuse d'amines contenant au moins une alcanolamine aliphatique tertiaire avec 2 à 12 atomes de carbone et un activateur de formule



X étant un radical alkylène, avec 2 ou 3 atomes de carbone, R_1 représentant un radical méthyle et R_2 un radical méthyle ou un atome d'hydrogène, et le courant de fluide largement purifié de gaz acides et le liquide de lavage chargé de gaz acides étant séparés l'un de l'autre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme activateur la 3-méthylaminopropylamine.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on régénère ensuite le liquide de lavage et qu'on alimente de nouveau la zone d'absorption et/ou d'extraction.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on régénère le liquide de lavage par une détente à une ou plusieurs étapes.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on régénère le liquide de lavage après la détente par stripping avec un fluide inerte, en particulier l'azote ou la vapeur d'eau.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape d'absorption est réalisée en plusieurs étapes partielles successives, le courant de fluide contenant des gaz acides étant mis en contact dans chaque étape partielle avec un courant partiel du liquide de lavage.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on obtient les courants partiels du liquide de lavage par des étapes successives partielles du processus de régénération du liquide de lavage, de sorte que les courants partiels du liquide de lavage comportent une charge en gaz acides décroissante.

8. Liquide de lavage, en particulier pour l'utilisation dans le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, contenant une solution aqueuse d'amines qui contient au moins une alcanolamine aliphatique tertiaire avec 2 à 12 atomes de carbone et un activateur de formule



X étant un radical alkylène, avec 2 ou 3 atomes de carbone, R₁ représentant un radical méthyle et R₂ un radical méthyle ou un atome d'hydrogène.

9. Liquide de lavage selon la revendication 8, **caractérisé en ce que l'activateur est la 3-méthylamino-propylamine.** 5
10. Liquide de lavage selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, **caractérisé en ce que la concentration de l'alcanolamine est de 10 à 80 % en poids, de préférence de 20 à 50 % en poids, voire de 20 à 40 % en poids et la concentration de l'activateur est de 0,1 à 50 % en poids, de préférence de 5 à 40 % en poids, voire de 8 à 50 % en poids.** 10 15
11. Liquide de lavage selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que l'alcanolamine est la méthyldiéthanolamine ou la triéthanolamine** 20
12. Liquide de lavage selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, **caractérisé en ce que le liquide de lavage contient en outre de la pipérazine ou de la méthylpipérazine** 25
13. Utilisation d'une alkylènediamine de formule



30

X étant un radical alkylène, avec 2 ou 3 atomes de carbone, R₁ représentant un radical méthyle et R₂ un radical méthyle ou un atome d'hydrogène, pour l'élimination de gaz acides d'un courant de fluide en contenant. 35

14. Utilisation selon la revendication 13, l'alkylènediamine étant la 3-méthylaminopropylamine. 40

45

50

55

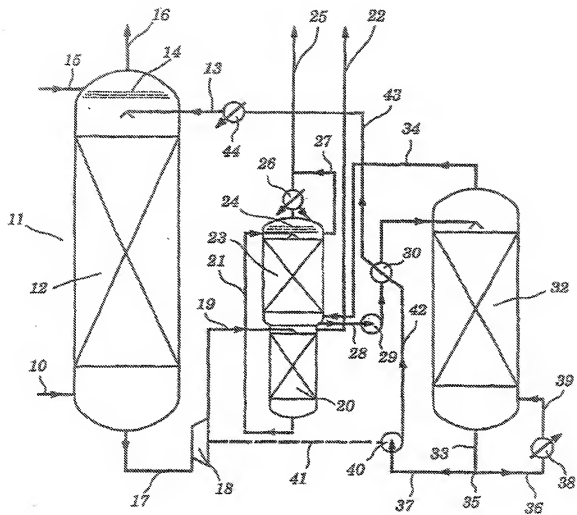
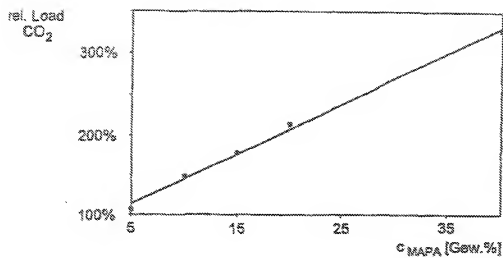
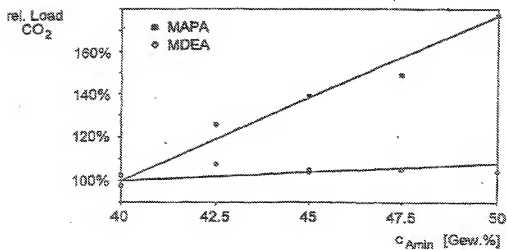
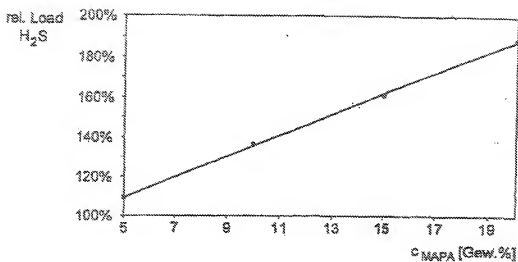
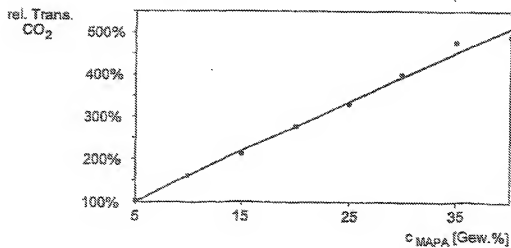


Fig. 1

*Fig. 2**Fig. 3*

*Fig. 4**Fig. 5*

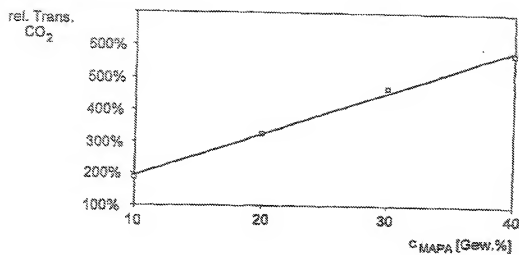


Fig. 6

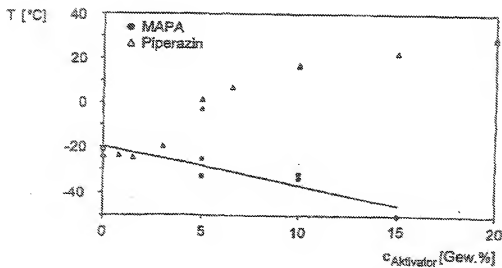


Fig. 7

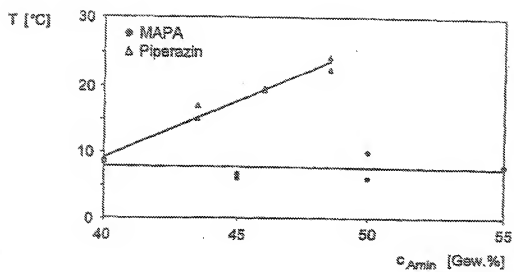


Fig. 8